

(51)

Int. Cl. 2:

G 11 B 7/24

(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

G 03 C 1/72

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 27 15 520 A 1

(11)

Offenlegungsschrift 27 15 520

(21)

Aktenzeichen: P 27 15 520.0

(22)

Anmeldetag: 6. 4. 77

(43)

Offenlegungstag: 20. 10. 77

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

6. 4. 76 Frankreich 7609885

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines optisch lesbaren Informationsträgers

(71)

Anmelder: Thomson-Brandt, Paris

(74)

Vertreter: Prinz, E., Dipl.-Ing.; Hauser, G., Dr.rer.nat.; Leiser, G., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

(72)

Erfinder: Lemonon, Claire, Orsay (Frankreich)

DI 27 15 520 A 1

Patentanwälte
Dipl.-Ing. Dipl.-Chem. Dipl.-Ing.
E. Prinz - Dr. G. Hauser - G. Leiser
Ernsbergerstrasse 19
8 München 60

2715520

THOMSON - BRANDT
173, Bd. Haussmann
75008 P A R I S / Frankreich

6. April 1977

Unser Zeichen: T 2170

P A T E N T A N S P R Ü C H E:

1. Verfahren zur Herstellung eines optisch lesbaren Informationsträgers, gekennzeichnet durch eine Phase, während der ein Material, das wenigstens aus einem Oxid besteht, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Titanoxid, Eisenoxid, Chromoxid, Manganoxid, Zinnoxid und Zirkonoxid besteht, durch Aufdampfen im Vakuum auf eine Fläche eines Substrats aufgebracht wird, wobei das Aufdampfen mit einem Verlust an Sauerstoffatomen erfolgt und wobei die aufgebrachte Schicht aus Suboxid gebildet ist, welches durch eine Schreibstrahlung örtlich reoxydierbar ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fläche des Substrats, auf die die Suboxidschicht aufgebracht wird, eine reflektierende Fläche ist und daß der Träger zum Lesen im Auflicht bestimmt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat lichtdurchlässig ist und daß der Träger zum

709842/0924

ORIGINAL INSPECTED

Lesen im Durchlicht bestimmt ist.

2715520

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in einer zweiten Phase die Suboxidschicht örtlich einer Schreibstrahlung ausgesetzt wird, die in der Lage ist, die Schicht auf eine Temperatur zu bringen, welche ausreicht, um die Schicht durch benachbarte Sauerstoffatome örtlich zu reoxydieren, wobei die reoxydierten Zonen einen Brechungsindex haben, der von dem der suboxydierten Zonen verschieden ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die suboxydierten Zonen und die reoxydierten Zonen unterschiedliche Transmissionsfaktoren aufweisen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Aufdampfen im Vakuum aufgebraachte Material ein Gemisch aus Titanoxid und Eisenoxid ist.

709842/0924

Patentanwälte

Dipl.-Ing. E. Prinz	-	Dipl.-Chem. Dr. G. Hauser	-	Dipl.-Ing. G. Leiser
Ernsbergerstrasse 19				
8 München 60				

2715520

3

6. April 1977

THOMSON - BRANDT
173, Bd. Haussmann
75008 P A R I S / Frankreich

Unser Zeichen: T 2170

Verfahren zur Herstellung eines optisch lesbaren Informationsträgers

Die Erfindung betrifft Träger, auf denen Informationen mit hoher Dichte aufgezeichnet werden können und die mittels einer konzentrierten Strahlung optisch lesbar sind.

Die optisch lesbaren Informationsträger enthalten im allgemeinen eine Schicht, von welcher sich ein Kennelement, das in der Lage ist, die Lesestrahlung zu modulieren, zwischen zwei Werten ändern kann. Dieses Element kann beispielsweise der Brechungsindex, die Dicke, der Transmissionsfaktor oder der Reflexionsfaktor sein.

709842/0924

Die Aufzeichnung der Informationen führt zur Bildung einer Prägung, die aus Bereichen mit veränderlichen Abmessungen besteht, in denen das Kennelement nacheinander von einem Wert auf den anderen übergeht.

Insbesondere sind Schichten aus lichtempfindlichem Harz und dünne Schichten aus Diazoverbindungen benutzt worden.

Die Einwirkung eines Schreibstrahls auf diese Schichten gestattet, entweder das Harz örtlich aufzulösen (es ergeben sich dann Dickenänderungen) oder in dem Fall der Diazoverbindungen die Bildung eines Farbstoffes zu blockieren (es ergeben sich dann Änderungen des Transmissionsfaktors). Ein Träger, der mit einer Schicht aus Metall mit niedrigem Schmelzpunkt bedeckt ist, ist ebenfalls verwendet worden: Unter der Einwirkung des Schreibstrahls schmilzt die Metallschicht oder verdampft. Wenn die Metallschicht unter der Einwirkung des Schreibstrahls vollständig ausgehöhlt worden ist, ist der Transmissionsfaktor gleich 1 oder gleich 0, je nachdem, ob die aufeinanderfolgenden Bereiche dem Strahl ausgesetzt worden sind oder nicht. Wenn dagegen die Schicht nicht vollständig ausgehöhlt worden ist, ergibt sich eine reflektierende Schicht, die Vertiefungen und Erhöhungen aufweist.

Die chemischen Verfahren, d. h. das örtliche Auflösen einer Harzschicht oder die Erzeugung eines Farbstoffes, haben den Nachteil, daß sie eine Entwicklungsphase erfordern, was das Lesen unmittelbar nach dem Aufzeichnen unmöglich macht.

Das thermische Verfahren, das darin besteht, eine Schicht aus Metall mit niedrigem Schmelzpunkt zu verdampfen, führt zu einem Träger, dessen Auflösung gering ist. Das Schmelzen des Metalls ist nämlich von Kapillaritätserscheinungen und einer seitlichen Diffusion der Wärme aus der erhitzten Zone begleitet, die die Deutlichkeit des aufgezeichneten Bereiches beeinträchtigen. Die Dichte der Informationen, die aufgezeichnet werden können, ist somit gering.

Außerdem haben alle Träger, die durch die oben angegebenen Verfahren erhalten werden, den Nachteil, daß sie zerbrechlich und infolgedessen schwierig lagerbar sind, sofern sie nicht einer zusätzlichen Behandlung unterzogen werden, die beispielsweise darin besteht, sie mit einer lichtdurchlässigen Schutzschicht zu überziehen. Schließlich fehlt es der so erhaltenen Schicht (die eine lichtempfindliche, Diazo- oder Metallschicht ist) an chemischer Stabilität und sie kann sich daher im Laufe der Zeit verschlechtern, was das längere Lagern der Träger sehr schwierig macht, ob sie nun mit Aufzeichnungen versehen sind oder nicht.

Die Erfindung schafft einen Träger, der diese Nachteile nicht aufweist. Insbesondere ist die Schicht, auf der die Bereiche aufgezeichnet werden und von der das Kennelement entweder der Brechungsindex oder der Transmissionsfaktor sein kann, vor und nach der Aufzeichnung stabil, und die Träger, die mit solchen Schichten versehen sind, können somit leicht gelagert werden. Außerdem erfordert das Aufzeichnungsverfahren, das der Aufzeichnung auf solchen

Schichten angepaßt ist, keinen Entwicklungsvorgang.

Der Träger nach der Erfindung enthält eine Schicht von zersetzten Oxiden, die durch Aufdampfen von Oxiden im Vakuum auf ein Substrat aufgebracht worden ist. Der modulierte Schreibstrahl bewirkt eine örtliche Erhitzung dieser Schicht und eine örtliche Reoxydation der zersetzten Oxide unter Verwendung der in der Umgebungsluft vorhandenen Sauerstoffatome.

Die Schicht hat dann eine Lichtdurchlässigkeit und einen Brechungsindex, die sich von den suboxydierten Zonen zu den oxydierten Zonen ändern.

Mehrere Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im folgenden unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher beschrieben. Es zeigen:

- | | |
|--------|---|
| Fig. 1 | Erläuterungskurven, |
| Fig. 2 | die erste Phase des Verfahrens zur Herstellung des Trägers, |
| Fig. 3 | die Phase des Aufzeichnens auf dem Träger, und |
| Fig. 4 | eine Einrichtung zum Lesen eines solchen Trägers. |

Die Erfindung gründet sich auf den optischen Eigenschaften

der Oxide und der aus Oxiden erhaltenen Suboxide.

Die Erläuterungskurven von Fig. 1 veranschaulichen eine dieser Eigenschaften, bei welcher es sich um die Änderung des Grades der Transmission der Strahlung durch mehr oder weniger oxydierte Gemische in Abhängigkeit von der Wellenlänge der sie durchquerenden Strahlung handelt.

Das benutzte Gemisch ist ein Gemisch aus Titanoxid TiO_2 und Eisenoxid Fe_2O_3 , das 30 % Titanoxid und 70 % Eisenoxid enthält.

Die Kurve (a) zeigt die Änderungen des Transmissionsfaktors einer Schicht von ungefähr 500 Å eines solchen zersetzten Gemisches, d. h. eines Gemisches, das Sauerstoffatome durch ein Verfahren verloren hat, bei welchem es sich um eine Vakuumaufdampfung handeln kann.

Die Kurve (b) zeigt die Änderungen des Transmissionsfaktors der gleichen Schicht, die durch Einfangen der Sauerstoffatome der Umgebungsluft bei einer Temperatur von ungefähr 300 °C reoxydiert worden ist.

Das zersetzte Gemisch ist braun und insbesondere für Wellenlängen in der Nähe von 4500 Å und darunter (blau und violett) absorbierend und sein Transmissionsfaktor nimmt für größere Wellenlängen langsam zu. Das reoxydierte Gemisch hat für die Wellenlängen von etwa 4500 Å und darunter einen Transmissionsfaktor, der etwas größer ist als der des zer-

setzten Gemisches, er nimmt aber mit der Wellenlänge ziemlich schnell zu und erreicht 0,8 bei 6300 Å. Das Gemisch erscheint dann orange. Es gibt dann eine Zunahme von ungefähr 30 % der durch die reoxydierte Schicht durchgelassenen Intensität gegenüber der durch die zersetzte Schicht durchgelassenen.

Zu dieser Eigenschaft der Änderung des Transmissionsfaktors (und der Absorption) des Oxidgemisches kommt die Eigenschaft des Gemisches hinzu, seinen Brechungsindex je nachdem, ob es zersetzt oder reoxydiert ist, zu ändern. So ist in dem Fall des genannten Gemisches der Brechungsindex der zersetzten Gemisches gleich 2, während der Brechungsindex des reoxydierten Gemisches gleich 2,4 ist.

Die eine oder die andere oder die eine und die andere dieser optischen Eigenschaften können zum optischen Lesen eines Trägers ausgenutzt werden, der Bereiche aufweist, die abwechselnd aus zersetzten Oxiden oder Suboxiden und Oxiden gebildet sind.

Zum Herstellen eines solchen Trägers kann das im folgenden beschriebene Herstellungsverfahren benutzt werden.

In einer ersten Phase, die in Fig.2 dargestellt ist, wird ein geeignetes Substrat 1, das beispielsweise aus einer vollkommen plangeschliffenen Glasplatte besteht, in eine Vakuumkammer 2 eingebracht, in der ein Hochvakuum erzeugt wird, beispielsweise mit 10^{-6} mm Hg. Wenn ein im Auflicht

lesbarer Träger hergestellt werden soll, muß ein reflektierendes Substrat benutzt werden, beispielsweise ein Substrat, das zuvor metallisiert worden ist. Eine Aufdampfungsquelle 3, die das Oxidgemisch enthält, welches auf eine Fläche des Substrats aufzubringen ist, sendet einen Strom von Teilchen zu dem Substrat. Diese Aufdampfung verursacht einen Verlust an Sauerstoffatomen und das effektiv auf dem Substrat niedergeschlagene Gemisch ist an Sauerstoff verarmt. Wenn die Quelle ein Gemisch aus TiO_2 und Fe_2O_3 enthält, enthält das auf den Substrat niedergeschlagene Gemisch TiO -Moleküle und Fe_3O_4 -Moleküle und es sind noch stärker oxydierte Moleküle vorhanden. Die Zusammensetzung des Gemisches ist nicht stöchiometrisch.

Die Dicke der zersetzten Schicht 4 muß passend gewählt werden:

Wenn diese Schicht zu dick ist, wird nämlich die Strahlung selbst in den reoxydierten Zonen vollständig absorbiert, während, wenn sie zu dünn ist, die Änderung der durchgelassenen Lichtintensität der suboxydierten Zonen zu den reoxydierten Zonen zu gering sein wird, um bei dem Lesen festgestellt werden zu können. Die Dicke wird somit so gewählt, daß die absolute Änderung während des Lesens maximal ist.

Am Ende dieser ersten Phase kann das Substrat, auf das die Schicht von zersetzten Oxiden (oder Suboxiden) aufgebracht worden ist, unter normalen Temperaturbedingungen sehr lange gelagert werden.

Das Aufzeichnen auf einem solchen Träger erfolgt mit Hilfe

einer Einrichtung, die in Fig. 3 schematisch dargestellt ist. Sie enthält einen Laser 5, der ein Strahlungsbündel 6 aussendet. Der Laser 5 muß eine ausreichende Leistung haben, damit die von ihm ausgesandte Strahlung die Schicht von Suboxiden örtlich auf eine Temperatur bringen kann, die ausreicht, um die Schicht zu oxydieren. Ein typischer Wert für diese Temperatur liegt in der Größenordnung von 200 bis 300 °C. Der Laser, der für das Einschreiben brauchbar ist, hat somit eine Leistung von einigen zehn Milliwatt. Seine Wellenlänge kann beliebig sein. Die Laserstrahlung wird mit Hilfe eines optischen Modulators 7 moduliert, der außerdem das elektrische Signal S empfängt, das auf dem Träger optisch einzuschreiben ist. Die EIN-AUS-modulierte Schreibstrahlung wird durch einen Spiegel 8 reflektiert und mittels eines Ojektivs 9 auf die Suboxidschicht 4 konzentriert, welche sich auf einem Substrat 1 befindet, das sich um seine Achse dreht. Die Bereiche, die die Strahlung empfangen, werden erhitzt und die Sauerstoffatome, die in der Umgebungsluft vorhanden sind, werden durch die Moleküle der Schicht eingefangen. Die Schicht ändert örtlich die Farbe und, wie oben beschrieben, ihre optischen Eigenschaften werden modifiziert.

Der Träger, der auf diese Weise mit der Aufzeichnung versehen worden ist, ist bei den gewöhnlichen Temperaturen sehr stabil, da die chemische Reaktion nur in einem sehr hohen Temperaturbereich auftreten kann. Außerdem ist die Oxidschicht sehr hart, und zwar sowohl in den stark oxy-

dierten Zonen als auch in den suboxydierten Zonen. Infolgedessen ist sie gegen den Abrieb durch Staub beständig und kann leicht gereinigt werden. Die optische Leistung von einigen zehn Milliwatt, die für diese Aufzeichnung erforderlich ist, ist deutlich kleiner als die Leistung, die bei den Ablationsverfahren erforderlich ist. Schließlich ist, wie oben angegeben, die Wellenlänge der zum Schreiben benutzten Laserstrahlung nicht kritisch.

Ein solcher Träger ist insbesondere für ein professionelles Material verwendbar, denn die aufgezeichnete Information kann unmittelbar nach dem Einschreiben gelesen werden.

Fig. 4 zeigt eine Einrichtung zum Lesen von mit der Aufzeichnung versehenen Platten, die im Auflicht lesbar sind. Sie enthält einen Leselaser 10 mit geringer Leistung (ein typischer Wert sind 0,7 mW) und mit einer Wellenlänge von etwa 6300 \AA , der eine Strahlung aussendet, die durch einen Spiegel 11 in Richtung der mit der Aufzeichnung versehenen Fläche 4 des Trägers reflektiert wird. Diese Strahlung durchquert eine teilweise reflektierende dünne Platte 12, ein Leseobjektiv 13 und wird in einem Punkt O fokussiert. Der Träger dreht sich um seine Achse. Die durchdringende Strahlung wird durch die dünne Schicht teilweise absorbiert und wird reflektiert. Sie durchquert wieder das Objektiv 13 und wird durch die teilreflektierende dünne Platte 12 in Richtung auf eine Lesezelle 15 reflektiert, die ein amplitudenmoduliertes Signal liefert, welches die auf der Platte eingetragene Prägung in dem Fall ausdrückt, in welchem die

Platte durch Amplitudenänderung der aus der Oxidschicht austretenden Strahlung gelesen wird. Tatsächlich bewirkt die Brechungsindexänderung der Oxidschicht, daß das austretende Bündel sowohl amplituden- als auch phasenmoduliert ist. Das Lesen solcher Träger kann somit entweder im Auflicht oder im Durchlicht erfolgen, je nach dem Typ der Substrate (reflektierende oder nichtreflektierende), auf die die Oxidschicht aufgebracht worden ist, und in jedem Fall kann das Lesen unter Ausnutzung der Amplituden- oder der Phasenmodulation erfolgen. Die Schicht von Suboxiden, die örtlich reoxydiert ist, kann nicht in ihren Ausgangszustand zurückgebracht werden. Infolgedessen können solche Platten nur Festspeicher bilden.

Solche Träger sind für das Herstellen von Aufzeichnungen, insbesondere in einer kleinen Anzahl von Exemplaren, sehr geeignet, d. h. sie sind insbesondere in dem professionellen Bereich anwendbar, aber weniger zur Reproduktion einer großen Anzahl von Exemplaren geeignet. Eine Platte, die eine die Information tragende Oxidschicht aufweist, kann nämlich nicht durch ein herkömmliches fotografisches Verfahren reproduziert werden, denn die bekannten Oxide sind bei den aktinischen Wellenlängen, die im Violett-Bereich gelegen sind, zu absorbierend.

Eine solche Duplizierung ist zwar möglich, sie erfordert aber die Verwendung von Schichten, die aus Diazoverbindungen gebildet sind, welche für die großen Wellenlängen (rot) empfindlich sind, die nicht zu dem üblichen Bereich gehören.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsform und das Herstellungsverfahren beschränkt, die oben beschrieben worden sind. Insbesondere ist zwar ein Glassubstrat beschrieben worden, das benutzte Substrat kann jedoch ein beliebiges, starres oder biegsames Substrat sein. Außerdem ist das angegebene Gemisch von Oxiden nicht als einziges verwendbar. Andere Oxide besitzen die Eigenschaft, daß sie einen Transmissionsfaktor haben, der sich entsprechend ihrem Sauerstoffgehalt ändert, wobei dieser Gehalt durch Erhitzung vergrößert werden kann, und außerdem die Eigenschaft, daß sie einen Brechungsindex haben, der ebenfalls in Abhängigkeit von dem Sauerstoffgehalt veränderlich ist. Als mögliches Beispiel können Chrom-, Mangan-, Zinn-, Zirconoxide oder Gemische dieser Oxide, falls diese gemischt werden können, genannt werden. Es ist möglich, diesen Oxiden einen Zusatz beizugeben, der die Oxydationsreaktion begünstigt.

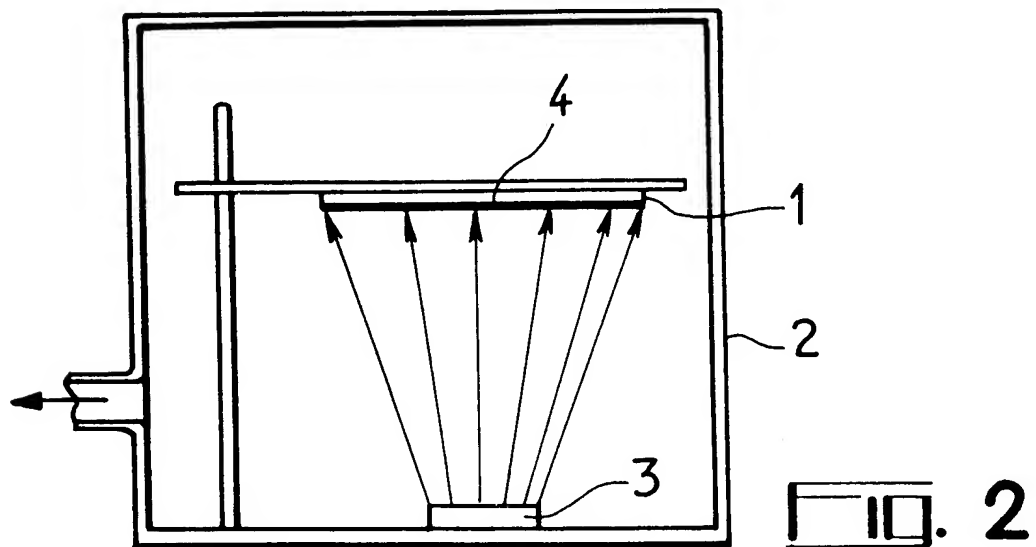
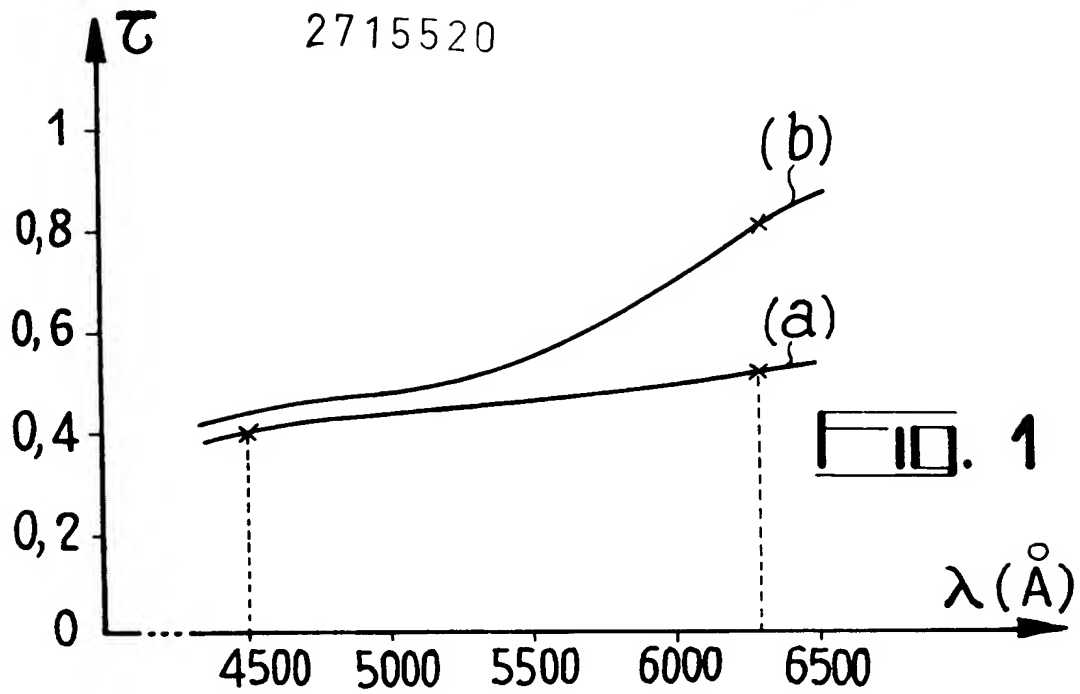
Es sei angemerkt, daß es, wenn bei der Aufzeichnung der Sauerstoff der in der Nähe der Schicht vorhandenen Luft nicht ausreichend ist, möglich ist, das Einschreiben in einer an Sauerstoff angereicherten Atmosphäre vorzunehmen.

Nummer:
 Int. Cl. 2:
 Anmeldetag:
 Offenlegungstag:

27 15 520
 G 11 B 7/24
 6. April 1977
 20. Oktober 1977

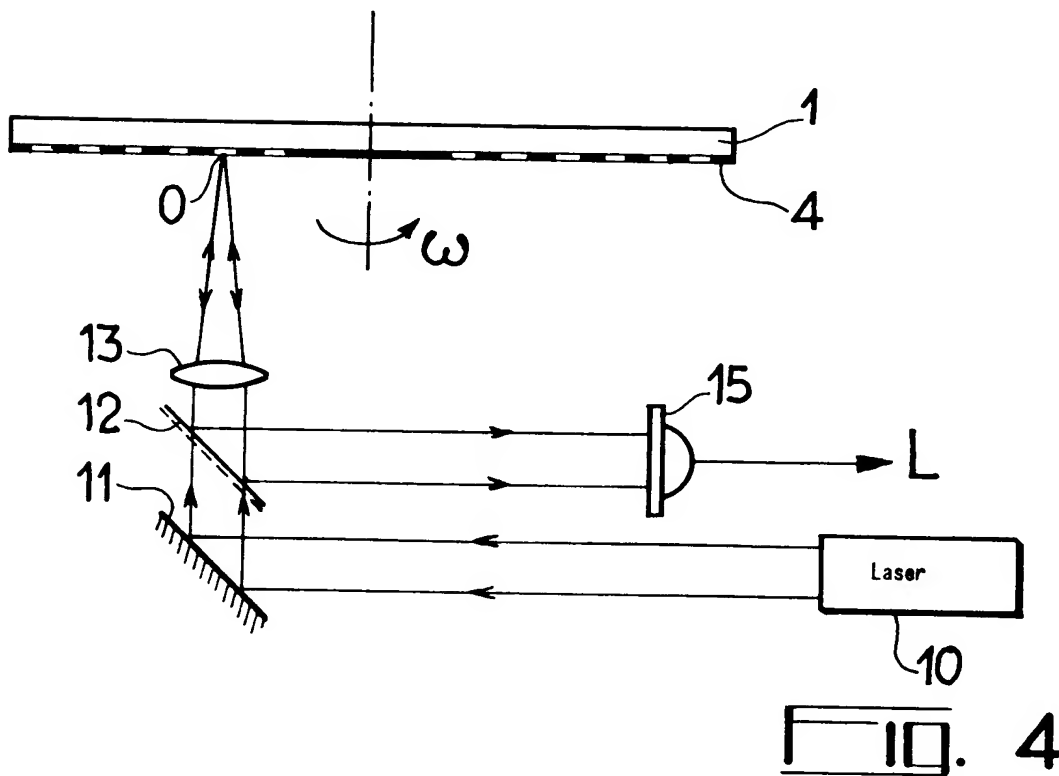
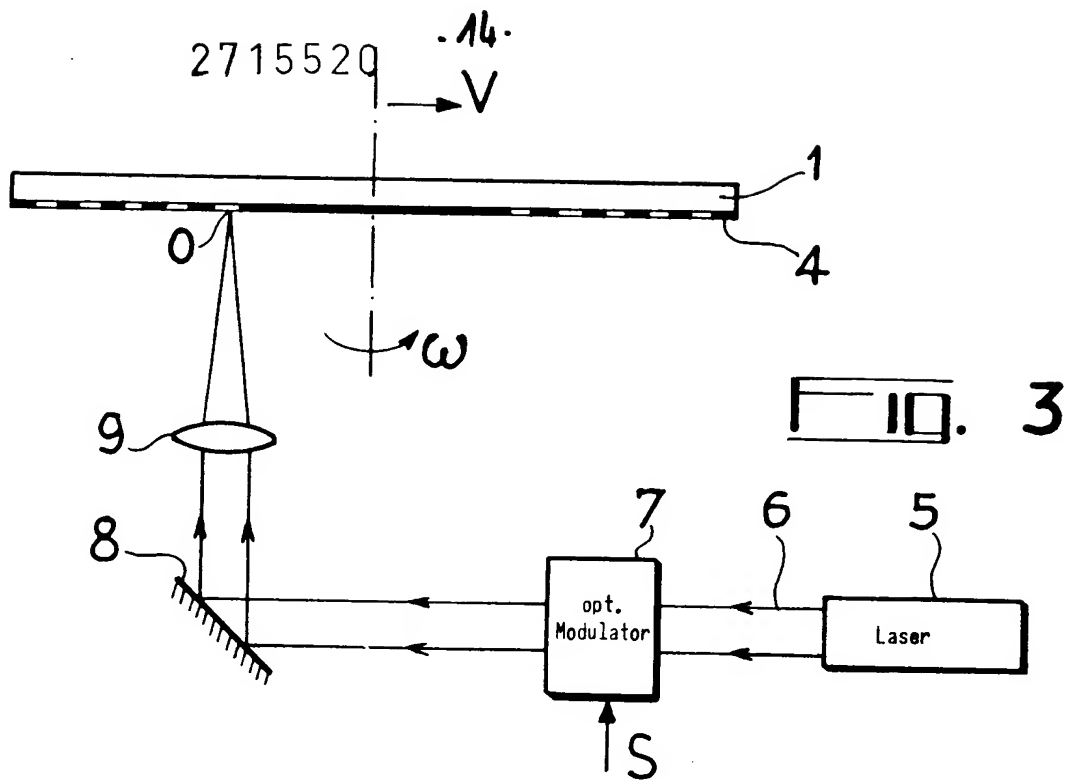
- 15 -

2715520



709842/0924

Patentanmeldg.v. 6. April 1977
 THOMSON-BRANDT
 Verf.z.Herst.e.optisch lesbaren...



709842/0924

Patentanmeldg.v. 6. April 1977
THOMSON-BRANDT
Verf.z.Herst.e.optisch lesbaren ...

DERWENT-ACC-NO: 1977-76214Y**DERWENT-WEEK:** 198111*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Optically readable data carrier
is made by vacuum depositing
oxygen deficient oxide on
substrate and reoxidising locally
with recording beam

PATENT-ASSIGNEE: THOMSON BRANDT[THOH]**PRIORITY-DATA:** 1976FR-009885 (April 6, 1976)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 2715520 A	October 20, 1977	DE
FR 2347704 A	December 9, 1977	FR
JP 53066704 A	June 14, 1978	JA
GB 1571948 A	July 23, 1980	EN
CA 1095782 A	February 17, 1981	EN

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 2715520A	N/A	1977DE-2715520	April 6, 1977

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	B41M5/26 20060101
CIPS	C23C14/08 20060101
CIPS	G02B27/00 20060101
CIPS	G03C1/705 20060101
CIPS	G03C1/725 20060101
CIPS	G11B7/26 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2715520 A**BASIC-ABSTRACT:**

Data carrier is manufactured by evaporating ?1 of titanium oxide, iron oxide, chrome oxide, manganese oxide, tin oxide and zirconium oxide, in a vacuum onto a face of a substrate, evaporation being carried out with a loss of oxygen atoms.

The applied layer is formed from suboxide which can be re-oxidised locally by a recording beam. The face of the substrate can be a reflecting surface or it can be transparent. The re-oxidised areas have a refractive index different from that of the sub-oxidised areas.

TITLE-TERMS: OPTICAL READ DATA CARRY MADE VACUUM
DEPOSIT OXYGEN DEFICIENT OXIDE
SUBSTRATE REOXIDATION LOCAL RECORD
BEAM

DERWENT-CLASS: L03 P83 T03 T04

CPI-CODES: L02-G10; L03-G04; L03-G05; L03-H03A;